

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-166522

(43) 公開日 平成6年(1994)6月14日

(51) IntCl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 B 8/04				
20/00				
32/00		9041-4G		
37/018	Z			
G 0 2 B 1/00		7132-2K		

審査請求 未請求 請求項の数3(全6頁)

(21) 出願番号	特願平4-343507	(71) 出願人	000190138 信越石英株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目22番2号
(22) 出願日	平成4年(1992)11月30日	(72) 発明者	藤ノ木 朗 福島県郡山市田村町金屋字川久保88 信越 石英株式会社石英技術研究所内
		(72) 発明者	松谷 利勝 福島県郡山市田村町金屋字川久保88 信越 石英株式会社石英技術研究所内
		(72) 発明者	西村 裕幸 福島県郡山市田村町金屋字川久保88 信越 石英株式会社石英技術研究所内
		(74) 代理人	弁理士 高橋 昌久 (外1名)

(54) 【発明の名称】 耐紫外線レーザー用光学部材の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 スート法によって製造された合成石英ガラスを出発母材として水素を含有させた耐紫外線レーザー用石英ガラスにおいて、レーザー照射時の前記常磁欠陥生成のバラツキを抑制し、より安定してレーザー耐性の優れた耐紫外線レーザー用光学部材を提供する事を目的としている。

【構成】 揮発性珪素化合物を火炎加水分解し、生成するシリカ微粒子を回転する基体上に堆積させ、多孔質シリカ母材を構成し、該多孔質シリカ母材を透明ガラス化して得られる合成石英ガラスを出発母材として耐紫外線レーザー用光学部材を製造する方法において 前記多孔質シリカ母材の透明ガラス化を $1 \times 10^{-2}$  torr以上の高真空中で行ない、前記出発母材を生成する工程と、該出発母材を水素含有雰囲気下で300乃至600℃の温度領域を保持して水素濃度を $1 \times 10^{17}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上含有させる工程とを含む事を特徴とする。

試料番号	水素濃度	ドープ温度	ドープ時間	レーザー評価結果
A-1	$2.1 \times 10^{17}$	300℃	720時間	○
A-2	$2.1 \times 10^{17}$	400℃	115時間	○
A-3	$1.8 \times 10^{17}$	600℃	48時間	△
A-4	$2.1 \times 10^{17}$	800℃	24時間	×
A-5	$2.0 \times 10^{17}$	1200℃	10時間	×
A-6	$5.5 \times 10^{16}$	300℃	720時間	◎
B-1	$2.1 \times 10^{17}$	300℃	720時間	△
B-2	$2.1 \times 10^{17}$	300℃	720時間	×

× 悪い  
△ 実用上殆ど支えない  
○ 良い  
◎ 大変良い

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 揮発性珪素化合物を火炎加水分解し、生成するシリカ微粒子を回転する基体上に堆積させ、多孔質シリカ体を構成し、該多孔質シリカ体を透明ガラス化して得られる合成石英ガラスを出発母材として耐紫外線レーザー用光学部材を製造する方法において前記多孔質シリカ母材の透明ガラス化を $1 \times 10^{-2}$  torr以上の高真空中で行ない、前記出発母材を生成する工程と、該出発母材を水素含有雰囲気下で300乃至600℃の温度領域を保持して水素濃度を $1 \times 10^{17}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上含有させる工程とを含む事を特徴とする耐紫外線レーザー用光学部材の製造方法。

【請求項2】 前記水素含有工程を、光学部材として必要な光学特性を与える為の均質化、成形、及びアニールの各熱処理を施した後に行なう事を特徴とする請求項1記載の耐紫外線レーザー用光学部材の製造方法。

【請求項3】 前記300乃至600℃の温度領域を保持して行う水素含有工程を高圧炉中にて1気圧以上、特に50気圧以上の高圧下で行なわれる事を特徴とする請求項1記載の耐紫外線レーザー用光学部材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、紫外線レーザー、特にKrF、ArFエキシマレーザーの照射に対する安定性に優れた合成石英および合成石英より成る光学部材の製造方法に関し、特に前記エキシマレーザーを光源とするリソグラフィ装置の光学系を構成するレンズ、窓、プリズム等のエキシマレーザー用合成石英ガラス光学部材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、LSIの高集積化に伴ない、ウエハー上に集積回路パターンを描画する光リソグラフィ技術においては、より線幅の短い微細な描画技術が要求されており、これに対応するために、露光光源の短波長化が進められてきている。このため、例えばリソグラフィ用ステッパーの光源は従来用いられてきたG線(436nm)、i線(365nm)からKrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)が用いられようとしており、ステッパーに用いられるレンズには、非常に優れた均質性と紫外線透過性が要求されてきている。そして前記i線(365nm)より短い波長領域においては、従来用いられてきた多性分系光学ガラスでは十分な光透過性が得られないため、石英ガラス、それも紫外線吸収を極力低減するために不純物含有量の少ない合成石英ガラス(合成シリカガラス)が用いられている。

【0003】この合成石英ガラスは、通常、紫外線吸収の原因となる金属不純物の混入を避けるために、化学的に合成され、蒸留に依って純化された、高純度の揮発性

珪素化合物、例えば四塩化けい素(SiCl<sub>4</sub>)等のハロゲン化けい素類、テトラエトキシシラン(Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)、テトラメトキシシラン(Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)等のアルコキシシラン類、更に例えばメチルトリメトキシシラン(SiCH<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)等のアルキルアルコキシシラン類の蒸気を、直接酸水素火炎中に導入して、酸水素炎にて火炎加水分解させ、ここで分解生成したガラス微粒子を、直接回転する耐熱性棒状芯部材上に溶融堆積して成長させることにより、透明なガラスに製造されている。また、上記ガラス微粒子を直接溶融堆積せずに、耐熱性棒状芯部材上にそのまま微粒子として堆積せしめ多孔質シリカ体を形成した後、該多孔質シリカ体を電気炉で加熱透明化してシリカガラス体を得る、いわゆるスート法と呼ばれる方法もある。このようにして製造された合成石英ガラスは、極めて高純度で、190nm程度の短波長領域まで良好な光透過性を示すので、紫外線レーザー光、特にKrF、ArF等のエキシマレーザー透過材料としてしばしば使用されている。

【0004】しかしながら、合成石英ガラスの純度を向上して紫外線レーザーの透過率を向上させる方法は、ある程度効果的ではあるものの、KrF、ArF等のエキシマレーザーの長期照射に関しては信頼性に欠ける場合がある。これは、エキシマレーザー光が、寿命が20ns程度のパルス光であるため、通常の水銀ランプ等から放射される紫外線と比べて時間当たりのエネルギーが非常に高い光であるため、ガラスの加わる負荷が極めて大きくなるためである。

【0005】かかる欠点を解消するため本出願人は、前記シリカガラス体中に水素ガスをドーピングする事により特に紫外線レーザー耐性を高める技術(特願平1-145226、USP5,086,352)を開示している。これは極めて効果的な手段で、実際、水素を $1 \times 10^{17}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上含有させた合成石英ガラスの場合、KrFリソグラフィ用光学部材の素材として満足のいく領域に達しており、工業的にも有効な手段として実施されている。

【0006】そして前記水素ガスをドーピングする手段として前記シリカガラスを常圧乃至加圧水素ガス雰囲気中で加熱する技術を前記出願で開示している。又このような水素ガスドーピング技術は特開平1-201664号にも開示されており、特に該公報には常圧水素ガス雰囲気下で800〜1000℃加熱処理する事により前記ガスドーピングを可能にした技術が開示されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】さて前記出願は水素ガス濃度やOH基濃度について着目した技術であるが、本発明者が、レーザー照射によって発生する常磁性欠陥の挙動についてより詳細に調べてみると、水素を所定濃度含有していれば、全ての石英ガラスで常磁性欠陥の生成が抑制されているわけではなく、素材によってある程度のバラツキを有することが判明した。特に、一度シリカ

微粒子を堆積させた多孔質母材を透明ガラス化させるスート法で作られた合成石英ガラスの場合は、レーザー照射の初期の常磁性欠陥の発生が水素を含まないものよりむしろ多いことが判明した。更に、レーザー照射によって生じる常磁性欠陥は215nmに吸収のピークを有しているために、波長的に比較的離れているKrF(248nm)レーザーでは、さほど問題とならなかった場合でも、波長的に近いArF(193nm)レーザーの場合には大きな問題となる。

【0008】本発明はかかる従来技術の欠点を解消するために、スート法によって製造された合成石英ガラスを出発母材として水素を含有させた耐紫外線レーザー用石英ガラスにおいて、レーザー照射時の前記常磁性欠陥生成のパラツキを抑制し、より安定してレーザー耐性の優れた耐紫外線レーザー用光学部材を提供する事を目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる問題を解決するため鋭意研究の結果、スート法によって合成された石英ガラスにおいては、水素含有によるレーザー耐性の向上効果が、水素濃度のみならず、その出発母材の水素濃度状態と水素ドーピング温度に依存することをつきとめ、その出発母材の水素濃度状態、最適な水素濃度及び水素の導入温度の3つを規定して製造する事により、始めて本発明の目的が円滑に達成されることを見出した。即ち、石英ガラスの水素ドーピング技術は一般に特開平1-201664号にも開示されているように、800~1000℃前後の高温の加熱処理で水素ドーピングを行っているが、このような高い温度で水素ドーピングを行った場合、石英ガラス中に水素による還元性の欠陥が生じてしまうことが判明した。このため、この様な石英ガラスでは例えば水素濃度は高いもののエキシマレーザーを照射した際にE\*センターと呼ばれる215nmに吸収ピークを有する欠陥が速やかに生成してしまい、レーザーの透過率が急激に低下してしまう。

【0010】又前記スート法による合成石英の製造もスート体製造が酸水素炎中の火炎加水分解で行われるために、予め水素分子等が導入されやすく、而も該スート体(多孔質体)を1600℃以上の高温で加熱して透明ガラス化工程が行われるために、スート体に含有された水素と石英ガラス体の反応によって還元性欠陥が生成してしまう事になる。そこで本発明の第1の特徴とするところは、前記多孔質シリカ体の透明ガラス化を $1 \times 10^{-2}$  torr以上の高真空中で行なう事により、前記スート体製造時に導入された水素分子の除去を図り、前記還元性欠陥の原因となる水素含有を極力低減させた出発体を得る事にある。(以下ガラス化行程という)

【0011】次に本発明の第2の特徴とするところは、前記出発母材を水素ガス雰囲気下で300乃至600℃の温度領域を保持して水素濃度を $1 \times 10^{17}$ 分子/cm

以上含有させた点にある。(以下水素含有工程という)

そして前記水素含有工程は1気圧以上好ましくはオートクレーブ中にて50気圧以上の高圧下で行うのがよい。

【0012】さて、本発明による合成石英ガラスは、ステップレンズその他の光学部材として用いるために、光学部材として必要な光学特性を与える為の均質化、成形、及びアニールの各熱処理(以下光学的熱処理行程という)を行う必要があるが、これらの熱処理はいずれも800~1500℃前後の高温で行う必要があり、この為例えば前記水素含有工程で $1 \times 10^{17}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上の水素を含有したとしてもその後の光学的熱処理により前記含有した水素により還元性欠陥が生じてしまう恐れがある。そこで好ましい実施例においては、水素含有工程を光学的熱処理行程の後に行うのがよい。

【0013】

【作用】さて特開平3-88742号においては水素ガスをドーピングする手段として、前記シリカガラスを常圧乃至加圧の水素ガス雰囲気中で200乃至1200℃に加熱する技術が開示されている。しかしながらかかる技術は、単に水素がドーピングし得る温度範囲を規定しているものであるのに対し、本発明では、石英ガラスと水素の反応によって生じる還元性に着目し、スート体製造後の透明ガラス化工程における圧力条件等を設定する事により、出発母材に還元性欠陥が生じないように配慮し、かつ還元性欠陥を生成しないような水素ガスドーピング温度を設定するものである。

【0014】

【実施例】四塩化珪素を酸素、水素火炎中に導入し、火炎加水分解して得られる合成シリカ微粒子をそのまま回転する基体上に堆積させ、多孔質シリカ母材を作成した。次に前記多孔質シリカ母材を真空炉で $10^{-4}$  torrの高真空中に1600℃以上に加熱して透明なインゴットを得た。次に得られたインゴットから歪を除去するために大気雰囲気の電気炉内で1150℃で50時間加熱した後、5℃/時間の降温速度で900℃まで徐冷後炉の通電を停止し自然冷却した。

【0015】そして該歪処理を行った合成インゴットから $15 \times 15 \times 45$ mm<sup>3</sup>の大きさのサンプルを6つ切り出し、 $2 \times 10^{17}$ 分子/cm<sup>3</sup>前後の水素濃度を得るために、水素処理炉内で常圧下で300℃、720時間(試料A-1)、400℃、115時間(試料A-2)、600℃、48時間(試料A-3)、800℃、24時間(試料A-4)、1200℃、10時間(試料A-5)の夫々水素ドーピング処理を行い、一方試料A-6についてはオートクレーブ内で300℃、100気圧の水素処理を720時間それぞれ行なった。そして前記水素処理を行なった試料は $10 \times 10 \times 40$ mm<sup>3</sup>の形状に研磨を行ない水素濃度測定を行なった所、図1に示すようにいずれも $2 \times 10^{17}$ 分子/cm<sup>3</sup>前後の水素濃度

を得る事が出来た。

【0016】次に前記多孔質シリカ母材を真空炉ではなく、ヘリウムガス雰囲気中と窒素ガス雰囲気中で夫々1600℃以上に加熱して透明なインゴットを得、該インゴットから歪を除去するために前記試料と同様に大気雰囲気中の電気炉内で1150℃で50時間加熱した後、5℃/時間の降温速度で900℃まで徐冷後炉の通電を停止し自然冷却して得た合成インゴットから15×15×45mm<sup>3</sup>の大きさのサンプルを切り出し、水素処理炉内で常圧下で300℃、720時間加熱処理を行って、試料B-1、及び試料B-2を得た。なお、前記各試料の水素濃度の測定はラマン分光光度法にて行なった。使用機器は日本分光工業製NR-1000、励起波長488nmのArレーザーで出力は700mW、浜松ホトニクス社製R943-02ホトマルを使用し、ホトンカウンティングにて測定を行なった。

【0017】次に耐レーザー特性を評価するために、前記各試料にArFエキシマレーザー光を照射し215nmにおける吸光度の変化を測定した。215nmの吸光度は $-\log(1\text{cmあたりの内部透過率})$ を用いて計算した。ここで内部透過率とは見かけ透過率を理論透過率で除した数値である。次に吸光度の変化を測定方法について詳細に説明する。図4は透過率変化測定装置の概略図で、1はエキシマレーザーで、ラムダフィジック社製LPX2000を用い、パルス当たりのエネルギー密度150mJ/cm<sup>2</sup>p、100Hzにて、各試料2のレーザー照射面に直角にレーザー照射を行うように構成している。

【0018】透過率測定装置は、紫外線の光源としてD2ランプ3、その光を215nmに分光する第1のモノクロメータ61、ビームスプリッター4を介して入射光の光量を測定するための第1のホトマル51、及び試料2を挟んで第2のモノクロメータ62及び透過してくる光量を測定するためのホトマル52によって構成されている。D2ランプ3より照射された光はビームスプリッター4を介して一部ホトマル51に入射すると共に、他の光はモノクロメータ61により215nmに分光され、試料2、モノクロメータ62を経てホトマル52に受光され、ホトマル51と52の受光比により透過率が測定できる。ここでホトマル51と52の受光量の計測はエキシマレーザーの発振パルスと同期しているために、レーザー照射を行ないながら同時に透過率の測定が行なえる。

【0019】そして前記装置を用いて試料A-1乃至A-5についてレーザー照射方向の側面より各照射パルス毎に、測定を行い、その内部透過率変化を図2に示す。尚、測定した透過率は、レーザーと同じ193nmの波長

では、装置が破損してしまうので、E'センタの吸収波長である215nmの透過率を測定した。ただし、実際には215nmの吸光度と、193nmの吸光度の間には比例関係があるので、前記測定方法によって、実際にレーザー照射中の石英ガラスの内部透過率を得る事が出来る。さて図2及び図1は水素処理炉内の処理温度の違いに基づく、内部透過率変化とレーザー評価結果を示し、本図等より理解される通り、ドープ温度が300乃至400℃では好ましい内部透過率を得る事は出来、又600℃でも実用上差し支えない範囲の低下であったが、ドープ温度が800℃を超えるものについては好ましい耐レーザー評価を得る事が出来なかった。

【0020】次に、試料A-1、A-6、及びB-1、B-2について長時間のレーザー照射を行い、長時間レーザー照射前後における透過率変化を測定し、その結果を図3に示す。尚、レーザー照射条件は、前記と同様にパルス当たりのエネルギー密度150mJ/cm<sup>2</sup>p、100Hzにて、照射パルス数を $5 \times 10^6$ パルスに設定した。透過率の測定は通常の吸光光度計を使用した。尚193nmにおける透過率の数値は装置の精度的な問題で、あくまでも相対値とした。本表より理解されるごとく、水素含有工程をオートクレーブ中にて行ったA-6が最も耐レーザー性がよく、又水素含有工程がいずれも水素処理炉内で常圧下で300℃、720時間行った試料A-1、B-1、B-2については多孔質シリカ母材の透明ガラス化を高真空中で行なったA-1のみ耐レーザー性がよく、ヘリウムガス雰囲気下や窒素ガス雰囲気下で行ったものの耐レーザー性は好ましいものではなかった。次に図1に前記試料のレーザー評価結果をまとめて記載する。

【0021】

【発明の効果】以上記載の如く本発明によれば、スート法によって製造された合成石英ガラスを出発母材として水素を含有させた耐紫外線レーザー用石英ガラスにおいて、レーザー照射時の前記常磁欠陥生成のバラツキを抑制し、より安定してレーザー耐性の優れた耐紫外線レーザー用石英ガラスを得る事が出来る。等の種々の著効を有す。

【図面の簡単な説明】

【図1】実験を行った各試料のレーザー評価をまとめた表図である。

【図2】水素処理炉内の処理温度の違いに基づく内部透過率変化を示すグラフ図である。

【図3】試料A-1、A-6、及びB-1、B-2について長時間レーザー照射前後における透過率変化を示す表図である。

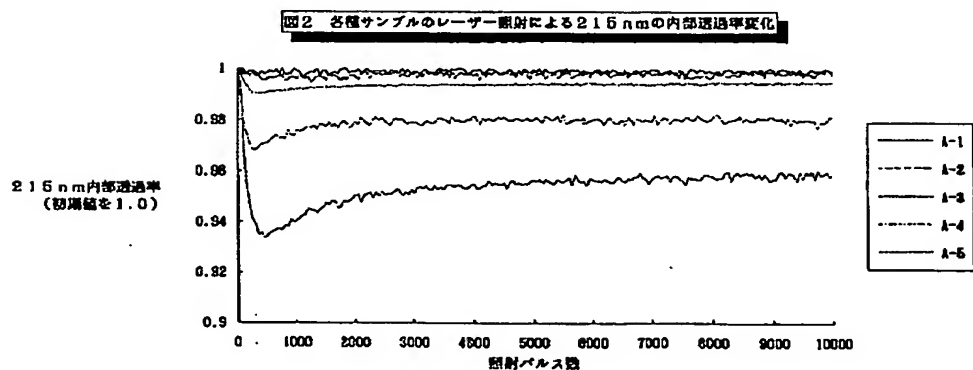
【図4】透過率変化測定装置の概略図である。

【図1】

試料番号	水素濃度	ドーピング温度	ドーピング時間	レーザー評価結果
A-1	$2.1 \times 10^{17}$	300℃	720時間	○
A-2	$2.1 \times 10^{17}$	400℃	115時間	○
A-3	$1.9 \times 10^{17}$	600℃	48時間	△
A-4	$2.1 \times 10^{17}$	800℃	24時間	×
A-5	$2.0 \times 10^{17}$	1200℃	10時間	×
A-6	$5.5 \times 10^{19}$	300℃	720時間	◎
B-1	$2.1 \times 10^{17}$	300℃	720時間	△
B-2	$2.1 \times 10^{17}$	300℃	720時間	×

- × 悪い  
 △ 実用上差し支えない  
 ○ 良い  
 ◎ 大変良い

【図2】

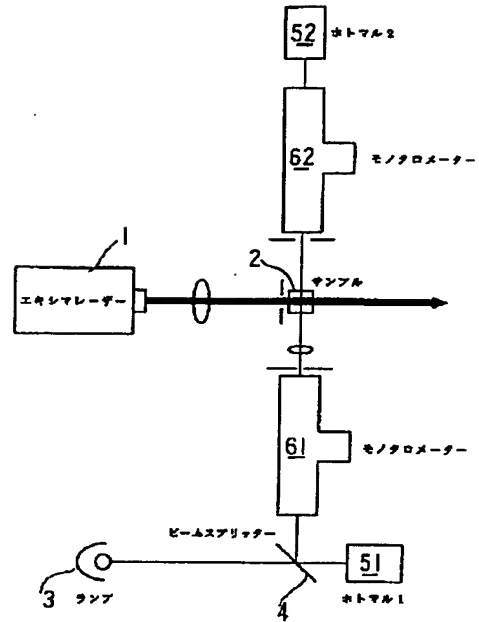


【図3】

試料番号	照射前193nm内部透過率	照射後193nm内部透過率	透過率変化
A-1	98.8%	98.3%	0.5%
A-6	98.6%	98.6%	0.0%
B-1	98.6%	97.8%	0.8%
B-2	98.7%	97.4%	1.3%

表中内部透過率は1cm当りに換算して示した。

【図4】



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-166522

(43)Date of publication of application : 14.06.1994

(51)Int.Cl.

C03B 8/04  
C03B 20/00  
C03B 32/00  
C03B 37/018  
G02B 1/00

(21)Application number : 04-343507

(71)Applicant : SHINETSU QUARTZ PROD CO LTD

(22)Date of filing : 30.11.1992

(72)Inventor : FUJINOKI AKIRA  
MATSUTANI TOSHIKATSU  
NISHIMURA HIROYUKI

(54) PRODUCTION OF ULTRAVIOLET LASER-RESISTANT OPTICAL MEMBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To more stably obtain an ultraviolet laser-resistant optical member excellent in laser resistance by suppressing the dispersion in development of paramagnetic defects in irradiation with the laser in ultraviolet laser-resistant quartz glass containing hydrogen in synthetic quartz glass produced by a soot method as a starting preform.

CONSTITUTION: This method for producing an ultraviolet laser-resistant quartz glass member comprises the steps of carrying out the transparent vitrification of a porous silica preform under a high vacuum of  $\geq 1 \times 10^{-2}$  Torr and producing a starting preform; and keeping the resultant starting preform at a temperature in the region of 300-600° C in a hydrogen-containing atmosphere and including hydrogen at  $\geq 1 \times 10^{17}$  molecules/cm<sup>3</sup> concentration therein in a method for subjecting a volatile silicon compound to the flame hydrolysis, depositing the formed fine silica particles on a rotating substrate, constituting the porous silica preform, then transparently vitrifying the porous silica preform, providing synthetic quartz glass, using the prepared synthetic quartz glass as the starting preform and producing the ultraviolet laser-resistant optical member.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.02.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2971686

[Date of registration] 27.08.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]